

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320779

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 22 B | 7/00 | F | | |
| | 7/02 | A | | |
| | 13/02 | | | |
| | 17/02 | | | |
| | 19/30 | | | |

審査請求 有 請求項の数 6(全 6 頁)

| | | | |
|-------------|-----------------|---------|---------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願平4-163662 | (71)出願人 | 593016097 兼子 康男 茨城県下館市小川1206-1 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)5月29日 | (72)発明者 | 兼子 康男 茨城県下館市小川1206-1 兼子商事株式 会社内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平4-26159 | (72)発明者 | 井上 典幸 茨城県下館市小川1206-1 兼子商事株式 会社内 |
| (32)優先日 | 平4(1992)1月17日 | (74)代理人 | 弁理士 渡辺 昇 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | | |

(54)【発明の名称】 塩形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法

(57)【要約】

【目的】 製鉄ダストが炉壁内面に付着することなく、
製鉄ダストから有価金属を回収する。

【構成】 製鉄ダストを塊成化し、この塊成化した製鉄
ダストを塊コークスおよび造滓剤と共に塩形還元溶解炉
に装入し、製鉄ダスト中の有価金属を還元する。そし
て、亜鉛、鉛、カドミウム等の揮発性金属は、粗酸化亜
鉛として排ガス中から回収する。一方、非揮発性物質
は、金属鉄と鉱滓とに溶融分離して回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 製鉄ダストを塊成化し、この塊成化した製鉄ダストを塊コークスおよび造滓剤と共に堅形還元溶解炉に装入して有価金属の酸化物を還元し、亜鉛、鉛、カドミウム等の揮発性金属は粗酸化亜鉛として排ガス中から回収し、非揮発性物質は金属鉄と鉱滓とに溶融分離して回収することを特徴とする堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【請求項2】 上記製鉄ダストの塊成化物に、当該塊成化物中の有価金属の酸化物を還元するに必要な量の粉状のコークスを含有させたことを特徴とする請求項1に記載の堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【請求項3】 製鉄ダストに粉状のコークスを含有させて塊成化し、この塊成化した製鉄ダストを造滓剤と共に堅形還元溶解炉に装入して有価金属の酸化物を還元し、亜鉛、鉛、カドミウム等の揮発性金属は粗酸化亜鉛として排ガス中から回収し、非揮発性物質は金属鉄と鉱滓とに溶融分離して回収することを特徴とする堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【請求項4】 上記製鉄ダストの塊成化物にアルミニウムの精錬残灰を含有させたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【請求項5】 燃焼空気を炉床 1 m^2 当たりの酸素量換算値で毎分 $13\sim18\text{ Nm}^3$ 送風することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【請求項6】 上記堅形還元溶解炉の炉頂部に二次燃焼空気を供給することを特徴とする堅形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、製鉄ダストから亜鉛、鉛等の有価金属を堅形還元溶解炉を用いて回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ここでまず、製鉄ダストについて定義しておくと、この明細書において製鉄ダストとは、特に限定する場合の除き、高炉、転炉、電気製鋼炉、合金製造炉等の製鉄工程で発生するあらゆる種類の製鉄ダストを対象とする。また、製鉄ダストには、バックフィルタ等によって採集される乾ダストと、湿式集塵器で集塵されるスラッジ等の湿ダストとの両者が含まれる。

【0003】 一般に、上記の製鉄ダストには、亜鉛、鉛等の有価金属の酸化物が多量に含まれており、これらの有価金属を回収することが従来から行われている。その1つの方法として、ロータリーキルンを用いた回収方法がある。このロータリーキルンを用いた回収方法は、製鉄ダストをロータリーキルンに還元剤と共に装入し、有

価金属の酸化物を還元培焼する。そして、亜鉛、カドミウム等の揮発性物質は、ロータリーキルンからの排ガス中から粗酸化亜鉛として回収し、鉄を主体とする非揮発性物質は、ロータリーキルンの排出端から鉄クリンカーの形で回収するものである（特開昭60-162736号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ロータリーキルンを用いた回収方法においては、次のような問題があった。すなわち、製鉄ダストは、粒度が $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微粉末であり、しかも亜鉛を含有しているので金属酸化物を還元するために 1000°C 以上に加熱すると、軟化して粘着力が増す。このため、ロータリーキルンの炉壁内面には、多量の製鉄ダストが付着する。この付着した製鉄ダストを除去するために多大の労力を要する。また、付着した製鉄ダストの除去期間中は、ロータリーキルンの稼働を停止しなければならないため稼働率が低下する。さらに、鉄クリンカーは、製鉄原料として用いることが考えられるが、鉄分の含有量が $50\sim60\%$ と少ない上に変動が大きいため、実際には利用されておらず、二次産業廃棄物になる。二次産業廃棄物としての鉄クリンカーの処理に費用がかかる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の問題を解決するために、請求項1に記載の発明は、製鉄ダストを塊成化し、この塊成化した製鉄ダストを塊コークスおよび造滓剤と共に堅形還元溶解炉に装入して有価金属の酸化物を還元し、亜鉛、鉛、カドミウム等の揮発性金属は粗酸化亜鉛として排ガス中から回収し、非揮発性物質は金属鉄と鉱滓とに溶融分離して回収することを特徴とするものである。

【0006】 上記のように、この発明の回収方法においては、原料たる製鉄ダストをまず塊成化する。これは、次の理由によるものである。すなわち、原料たる製鉄ダストは、その粒度が $1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ と非常に小さい。このため、製鉄ダストをそのままシャフト炉等の堅形還元溶解炉に装入すると、炉内が原料たる製鉄ダストによって目詰まりしてしまう。そこで、製鉄ダストを塊成化することにより、目詰まりを防止するものである。そのため塊成化物の直径については、 $10\sim100\text{ mm}$ 程度とするのが望ましい。

【0007】 粉状の製鉄ダストの塊成化は、製鉄ダストにペントナイト、パルプ廃液等の粘結剤を混合して塊成化物となし、これを $300\sim400^\circ\text{C}$ に加熱して乾燥させることによって行うことができる。乾燥するのは、塊成化物の強度を向上させるためであり、乾燥後には塊成化物の水分を 2% 程度にするのがよい。なお、乾燥前の水分は、通常 10% 程度にする。

【0008】 次に、上記のようにして塊成化した製鉄ダストを、塊コークスおよび造滓剤と共に堅形還元溶解炉

に装入する。

【0009】塊コークスは、製鉄ダストの塊成化物を溶解するための燃料になるとともに、製鉄ダスト中の金属酸化物を還元するためのものである。塊とした理由は、製鉄ダストを塊成化した理由と同様に、炉内の目詰まりを防止するためである。したがって、その直径も10～100mm程度にするのがよい。

【0010】燃料および還元剤として塊状をなすコークスを用いたのは、豎形還元溶解炉の目詰まりを防止するためであるから、目詰まりを防止することができるようになるならば粉コークスを用いてもよい。そこで、請求項3に記載の発明においては、塊コークスに代えて粉コークスを用い、これを製鉄ダストに混合して塊成化している。粉コークスを用いた場合には、粉コークスが塊コークスに比して安価であるから有価金属を安価に回収することができるのは勿論のこと、製鉄ダストに粉コークスを混合することにより還元剤としてのコークスを有価金属の酸化物に近接させることができる。したがって、金属酸化物の還元効率を向上させることができる。

【0011】ただしその一方、粉コークスを製鉄ダストに混合して塊成化すると、コークスの燃焼効率が低下するため、製鉄ダストから有価金属を回収するのに時間がかかる。そこで、請求項2に記載の発明のように、燃料としては塊コークスを用い、粉コークスについては還元に必要な量だけ製鉄ダストに混合するのが望ましい。このようにすれば、燃焼効率および還元効率を向上させることができるとともに、有価金属の回収を比較的安価に行うことができる。

【0012】なお、還元剤としての粉コークスを製鉄ダストの塊成化物中に混合する場合には、鉄、亜鉛、カドミウム等の金属酸化物を還元するのに必要な量の1.2～1.5倍、すなわち製鉄ダスト1t当たり150～200Kg程度混合するのが望ましい。1.2倍以下であると還元が不十分になり、1.5倍を越えると製鉄ダストの塊成化物の強度が低下するからである。

【0013】また、造漬剤は、製鉄ダスト中の有価金属以外の物質で溶融したものを作にするためのものであり、例え石灰石(CaCO_3)、ドロマイト($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)、生石灰(CaO)または焼成ドロマイト($\text{CaO} + \text{MgO}$)のうちの1つまたは複数のものが用いられる。

【0014】豎形還元溶解炉内に製鉄ダストとともに投入されたコークス(以下、単にコークスと称する場合には、塊コークスおよび/または粉コークスを意味するものとする。)は、炉下部において燃焼する。この燃焼熱によって炉内が加熱される。この加熱温度により、溶解炉内は、上から下へ向かって順に予熱帯、還元帯および溶融帯に概略的に区分することができる。

【0015】予熱帯においては、豎形還元溶解炉に装入された製鉄ダスト、塊コークスおよび造漬剤がほぼ80

0°C程度にまで加熱される。

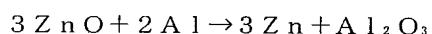
【0016】還元帯においては、製鉄ダストが1000～1500°C程度に加熱され、その中の金属酸化物がコークスによって還元される。還元された金属酸化物のうち亜鉛、鉛、カドミウム等の揮発性金属は蒸発して排ガスとともに回収され、さらに排ガスから粗酸化亜鉛として回収される。なお、排ガスからの粗酸化亜鉛の回収方法は周知である(例えば、特公昭59-20734号公報、特公昭64-4572号公報参照。)ので、ここではその説明を省略する。また、製鉄ダストが1000°C以上に加熱されると、粘結性を有するようになる

が、製鉄ダストは塊成化されているので、粉状のまま加熱した場合のように炉壁内面に付着することはない。

【0017】溶融帯においては、製鉄ダストのうちの非揮発性物質が徐々に溶融される。溶融された非揮発性物質は、塊成化物から炉床に落下する。そして、炉床に溶融落した非揮発性物質は、比重差によって金属鉄と鉱滓とに分離される。

【0018】ところで、コークスを燃焼させるに際し、単に燃焼効率を向上させるのであれば、溶解炉への燃焼空気の供給量を多くすればよい。しかし、供給量を過度に多くすると、製鉄ダスト中の金属還酸化物の還元効率が低下する。燃焼効率と還元効率との両者を満たすためには、燃焼空気を酸素量換算値で炉床面積1m²当たり1.3～1.8Nm³/min供給するのが望ましい。また、溶解炉の炉頂部には、一酸化炭素等の未燃ガスを燃焼させるために十分な二次燃焼空気を供給するのが望ましい。

【0019】また、コークスの使用量を減らすために、製鉄ダストを塊成化するに際しては、アルミニウムの精錬残灰を混合するのが望ましい。このようにすれば、精錬残灰中の金属アルミニウムと酸化亜鉛とのテルミット反応、すなわち



の反応熱により燃料としてのコークスの使用量を減らすことができるとともに、テルミット反応が還元反応であるから還元剤としてのコークスの使用量も減らすことができる。その上、アルミニウムの精錬残灰を無害化処理することができ、処理費用を節減することができるからである。

【0020】ただし、アルミニウムの精錬残灰の混合比を過度に多くすると、鉱滓中における Al_2O_3 の割合が多くなって鉱滓の流動性を悪化させるので、混合比は製鉄ダスト1t当たり100Kg以下にするのが望ましい。なお、アルミニウムの精錬残灰は、アルミニウムの二次精錬において残留アルミニウムを回収した残灰であり、16～400メッシュの粒度を有し、金属アルミニウムを10～30重量%含有しているものが用いられる。

【0021】

【実施例】以下、この発明の実施例について説明する。

まず、この発明の回収方法を実施する際に用いられる回収装置を図1に基づいて説明すると、符号1, 2, 3, 4, 5, 6はタンクであり、それぞれ製鉄ダスト、粉コークス、アルミニウム精錬残灰、ベントナイト、塊コークス、造漬剤を収容している。タンク1～4に収容された製鉄ダスト、粉コークス、アルミニウム精錬残灰およびベントナイトは、ベルトコンベア7を介して混練・加圧製団機8に投入され、ここで塊成化された後、加熱乾燥機9で乾燥され、ベルトコンベア10上に排出される。一方、タンク5, 6に収容された塊コークスおよび造漬剤は、ベルトコンベア11を介してベルトコンベア10上に排出されるようになっている。

【0022】ベルトコンベア10上に排出された塊成化物は、塊コークスおよび造漬剤と共に豊形還元溶解炉12に装入される。ここで、豊形還元溶解炉12としては、炉床径1.8m、炉高1.0m、鉄皮水冷式のシャフト炉が用いられている。豊形還元溶解炉12は、直径120mmの送風羽口12aを7本有しており、熱交換器14において350～400°Cに加熱された空気が送風機13により各送風羽口12aから炉内部に送風されるようになっている。

【0023】豊形還元溶解炉12から排出される排ガスは、熱交換器14、ガスクーラー15、バックフィルタ16、排風機17、湿式集塵器18を介して煙突19から排出される。このとき、排ガス中の粗酸化亜鉛は、一部が熱交換器14で回収され、大部分がガスクーラー15およびバックフィルタ16で回収される。そして、輸送手段20によって輸送されて集められる。なお、排風機17によって排ガスを吸引するようにしているので、豊形還元溶解炉12の炉頂部には、二次空気取入口12bから十分な二次空気が供給される。

【0024】一方、豊形還元溶解炉12において溶融した非揮発性物質は、豊形還元溶解炉12の出湯口12cから受鍋21に流し込まれる。受鍋21に流し込まれた非揮発性物質は、比重差により下側の金属鉄と上側の鉱滓とに分離される。なお、多量の製鉄ダストを連続して処理する場合には、出湯口を上下に配置し、下側の出湯口から金属鉄を流し出し、上側の出湯口から鉱滓を流し出すようにしてもよい。

【0025】

【実施例1】上記回収装置を用い、電気製鋼炉において発生した製鋼ダストから有価金属を回収した。この実施例1においては、表1に示す組成を有する製鋼ダストを5t/Hr、粉コークスを1t/Hr、アルミニウムの精錬残灰を0.25t/Hr、粘結剤としてのベントナイトを0.25t/Hrの割合で切り出し、これに水を加えて混練・加圧製団機8で塊成化し、加熱乾燥機9で乾燥した後、これに塊コークスを0.75t/Hr、造漬剤としての石灰石を0.35t/Hrの割合で添加しつつ還元溶解炉12に装入した。また、400°Cに加

熱した空気を送風羽口12aから180Nm³/minの割合で送風した。

【0026】その結果、粗酸化亜鉛を1.9t/Hr、金属鉄を1.3t/Hrの割合で回収することができた。回収した粗酸化亜鉛および金属鉄の組成は、それぞれ表2、表3に示すとおりであり、ほぼ一定であった。また、鉱滓の回収量は1.45t/Hrであり、その組成は表4に示すとおりであった。回収した鉱滓は、表4から明らかのように、無害のものであり、建築用コンクリートの骨材その他として利用することができる。

【0027】

【実施例2】高炉において発生した製鉄ダストを湿ダストとして回収し、この湿ダストから上記の回収装置を用いて有価金属を回収した。湿ダストの組成は表5に示すとおりであり、湿ダストの含水量は約10%に調節した。そして、この実施例においては、湿ダストを5t/Hr、粘結剤としてのベントナイトを0.25t/Hrの割合で切り出し、これを混練・加圧製団機8で塊成化した。なお、高炉から発生する製鉄ダストは、重量比で約30%の炭素を含有しているので、粉コークスおよびアルミニウム精錬残灰は製鉄ダストに添加しなかった。

【0028】上記の塊成化物に塊コークスを0.75t/Hr、石灰石を0.55t/Hrの割合で添加しながら豊形還元溶解炉12に装入し、400°Cの空気を150Nm³/minの割合で送風した。その結果、粗酸化亜鉛を0.2t/Hr、金属鉄を1.7t/Hrの割合で回収することができた。回収した粗酸化亜鉛および金属鉄の組成は、それぞれ表6、7に示すとおりであった。また、鉱滓の回収量は1.4t/Hrであり、その組成は表8に示すとおりであった。回収した鉱滓は、実施例1における鉱滓と同様に無害であり、建築用コンクリート骨材、その他として利用することができる。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、この発明による豊形還元溶解炉を用いた製鉄ダストからの有価金属回収方法によれば、炉壁内面に製鋼ダストが付着することなく粗酸化亜鉛および金属鉄を回収することができる。しかも、金属鉄の品位が高くかつ一定であるから、金属鉄を製鉄の原料として利用することができる。また、鉱滓は無害であるから二次処理を施す必要がないのみならず、建築用の骨材その他として広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を実施するための回収装置の一例の概略構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 製鉄ダストを収容するタンク
- 2 粉コークスを収容するタンク
- 3 アルミニウム精錬残灰を収容するタンク
- 4 ベントナイトを収容するタンク
- 5 塊コークスを収容するタンク

6 石灰石を収容するタンク
 8 混練・加圧製団機
 12 堅形還元溶解炉
 12 a 送風羽口

* 12 b 二次空気取入口

12 c 出湯口

16 バックフィルタ

* 【表1】

電気製鋼ダストの組成 単位: 重量 %

| Zn | Fe | Pb | Cd | Mn | Cu | Cr ₂ O ₃ |
|------|------|------|------|------|------|--------------------------------|
| 25.0 | 27.0 | 3.50 | 0.01 | 2.40 | 0.30 | 0.10 |

| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|------------------|------|------|--------------------------------|
| 1.50 | 2.40 | 1.80 | 1.50 |

【表2】

粗酸化亜鉛の組成 単位: 重量 %

| Zn | (ZnO) | Fe | Pb | Na+K | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|-------|---------|------|------|------|------------------|------|------|--------------------------------|
| 63.36 | (78.88) | 1.76 | 5.77 | 3.30 | 0.40 | 0.20 | 0.15 | 0.35 |

【表3】

金属鉄の組成 単位: 重量 %

| Fe | C | Si | Mn | P | S |
|------|------|------|------|-------|-------|
| 96.1 | 2.88 | 0.13 | 0.16 | 0.180 | 0.085 |

※ 鉱滓の組成 単位: 重量 %

| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO |
|------------------|------|-----|--------------------------------|-----|
| 29.5 | 21.6 | 7.2 | 22.5 | 8.8 |

【表5】

【表4】

高炉ダストの組成 単位: 重量 %

| Fe | Zn | Pb | Mn | Cu | SiO ₂ |
|------|------|------|------|------|------------------|
| 35.0 | 2.90 | 0.70 | 0.40 | 0.03 | 5.20 |

| | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | T.C. |
|--|------|------|--------------------------------|------|
| | 4.10 | 0.90 | 2.80 | 33.0 |

【表6】

9

10

粗酸化亜鉛の組成

単位: 重量 %

| Zn | (ZnO) | Fe | Pb | Na+K | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|---------------|-------|------|------|------|------------------|------|------|--------------------------------|
| 56.36 (70.17) | | 3.76 | 8.50 | 2.90 | 1.40 | 1.20 | 0.80 | 1.40 |

【表7】

金属鉄の組成

単位: 重量 %

| Fe | C | Si | Mn | P | S |
|------|------|------|------|-------|-------|
| 95.5 | 3.15 | 0.23 | 0.08 | 0.170 | 0.065 |

【表8】

鉱滓の組成

単位: 重量 %

| SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | FeO |
|------------------|------|-----|--------------------------------|-----|
| 37.7 | 38.5 | 3.2 | 11.9 | 6.5 |

【図1】

